

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217266  
 (43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl. C04B 35/52  
 C01B 31/04  
 H01M 4/02  
 H01M 4/04  
 H01M 4/58  
 H01M 10/40

(21)Application number : 10-017099  
 (22)Date of filing : 29.01.1998

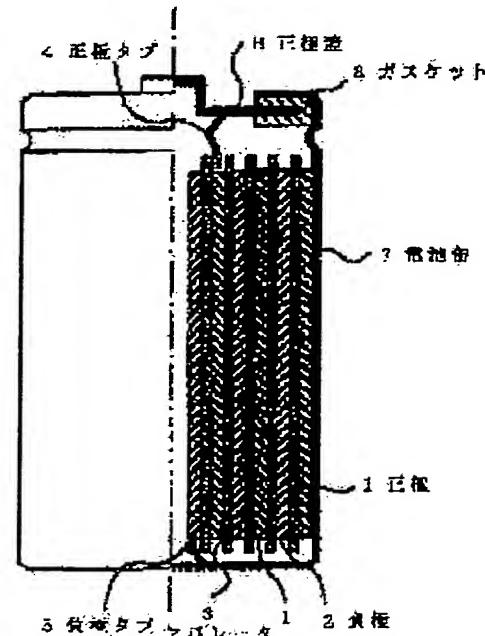
(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
 (72)Inventor : TAKEI KOICHI  
 ISHII YOSHITO  
 NISHIDA TATSUYA  
 FUJITA ATSUSHI  
 YAMADA KAZUO

**(54) GRAPHITE PARTICLE, ITS PRODUCTION AND NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain graphite particles suitable for negative electrode material of lithium secondary battery excellent in quick charge and discharge characteristics, cycle characteristic, irreversible volume, etc., in first cycle and excellent in safety.

**SOLUTION:** The graphite particles are obtained by collecting and binding a plurality of flat particles so that orientation surface becomes nonparallel. The graphite particles have 0-0.15 strength ratio (P1/P2) of diffraction line having rhombohedral structure (P2: 43.2° angle of diffraction) to diffraction line having hexagonal crystal structure (P2: 44.3° angle of diffraction) in wide angle X-ray diffraction diagram using CuK $\alpha$  line. This method for producing graphite particles comprises adding graphitized catalyst to aggregate capable of graphitizing or a binder capable of graphitizing with the graphite and mixing, baking and pulverizing these components and further subjecting the resultant particles to heat treatment at  $\geq 400^\circ$  C in non-oxidizing atmosphere. This lithium battery is obtained by using graphite particles obtained by the above producing method as a negative electrode material 2.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 26.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

(51) Int. C1. 6 識別記号  
 C 0 4 B 35/52  
 C 0 1 B 31/04 1 0 1  
 H 0 1 M 4/02  
 4/04  
 4/58

F I  
 C 0 4 B 35/54 A  
 C 0 1 B 31/04 1 0 1 B  
 H 0 1 M 4/02 D  
 4/04 A  
 4/58

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L

(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-17099

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998)1月29日

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 武井 康一

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 石井 義人

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 西田 達也

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

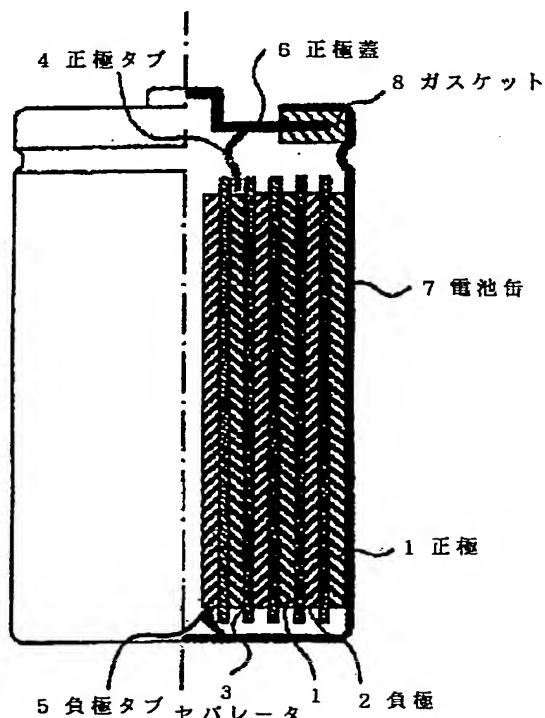
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】黒鉛粒子、その製造法、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れたリチウム二次電池の負極材に好適な黒鉛粒子を提供する。

【解決手段】偏平状の粒子を複数、配向面が非平行となるよう集合又は結合させてなる黒鉛粒子であり、Cu K $\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線( $P_1$ :回折角43.2度)と六方晶構造の回折線( $P_2$ :回折角44.3度)の強度比( $P_1/P_2$ )が0~0.15である黒鉛粒子、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を添加して混合し、焼成した後粉碎し、さらに非酸化性雰囲気中で400℃以上で加熱処理することを特徴とする黒鉛粒子の製造方法、前記の製造方法により得られる黒鉛粒子を負極材として用いてなるリチウム二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子であり、 $Cu K\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線 ( $P_1$ : 回折角43.2度) と六方晶構造の回折線 ( $P_2$ : 回折角44.3度) の強度比 ( $P_1/P_2$ ) が0~0.15である黒鉛粒子。

【請求項2】 比表面積が $3m^2/g$ 以下である請求項1記載の黒鉛粒子。

【請求項3】 アスペクト比が5以下である請求項1又は2記載の黒鉛粒子。

【請求項4】 アスペクト比が1~3であり且つ比表面積が $2~3m^2/g$ である請求項1、2又は3記載の黒鉛粒子。

【請求項5】 黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を添加して混合し、焼成した後粉碎し、さらに非酸化性雰囲気中で400℃以上で加熱処理することを特徴とする黒鉛粒子の製造方法。

【請求項6】 加熱処理温度が500~1000℃である請求項5記載の黒鉛粒子の製造方法。

【請求項7】 黒鉛化触媒の添加量が、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダの総量に対して1~50重量%である請求項5又は6記載の黒鉛粒子の製造方法。

【請求項8】 請求項1、2、3若しくは4記載の黒鉛粒子又は請求項5、6若しくは7記載の製造方法により得られる黒鉛粒子を含有してなるリチウム二次電池用負極。

【請求項9】 黒鉛粒子と有機系結着剤との混合物を、集電体と一体化してなる請求項8記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項10】 請求項1、2、3若しくは4記載の黒鉛粒子又は請求項5、6若しくは7記載の製造方法により得られる黒鉛粒子を負極材として用いてなるリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、黒鉛粒子、その製造方法、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。更に詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性、安全性等に優れたリチウム二次電池とそれを得るための黒鉛粒子、黒鉛粒子の製造方法、リチウム二次電池用負極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来黒鉛粒子は、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉碎した黒鉛粒子などがある。これらの粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛

ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウムイオン二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】 しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛粒子及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子は、c軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比の大きい、いわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。この鱗状の黒鉛粒子は、アスペクト比が大きいため、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製した時に、鱗状の黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛粒子へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するc軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、急速充放電特性が悪くなる傾向がある。さらに、アスペクト比の大きな鱗状の黒鉛粒子は、比表面積が大き

20 いため、集電体との密着性が悪く、多くのバインダが必要となる問題点がある。集電体との密着性が悪いと、集電効果が低下し、放電容量、急速充放電特性、サイクル特性等が低下する問題がある。また、比表面積が大きな鱗状黒鉛粒子は、これを用いたリチウム二次電池の第一回サイクル目の不可逆容量が大きいという問題がある。さらに、比表面積の大きな鱗状黒鉛粒子は、リチウムを吸蔵した状態での熱安定性が低く、リチウム二次電池用負極材料として用いた場合、安全性に問題がある。そこで、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量、安全性を改善できる黒鉛粒子が要求されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 請求項1、2、3及び4記載の発明は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れたリチウム二次電池の負極材に好適な黒鉛粒子を提供するものである。請求項5、6及び7記載の発明は、低比表面積であり、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れたリチウム二次電池の負極材に好適な黒鉛粒子を、容易にかつ安定して作製可能な黒鉛粒子の製造方法を提供するものである。請求項8及び9記載の発明は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れたリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項10記載の発明は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

50 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、偏平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子であり、CuK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線（P<sub>1</sub>：回折角43.2度）と六方晶構造の回折線（P<sub>2</sub>：回折角44.3度）の強度比（P<sub>1</sub>／P<sub>2</sub>）が0～0.15である黒鉛粒子に関する。また本発明は、比表面積が3m<sup>2</sup>/g以下である前記黒鉛粒子に関する。また本発明は、アスペクト比が5以下である前記黒鉛粒子に関する。また本発明は、アスペクト比が1～3であり且つ比表面積が2～3m<sup>2</sup>/gである前記黒鉛粒子に関する。

【0006】また本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を添加して混合し、焼成した後粉碎し、さらに非酸化性雰囲気中で400℃以上で加熱処理することを特徴とする黒鉛粒子の製造方法に関する。また本発明は、加熱処理温度が500～1000℃である前記黒鉛粒子の製造方法に関する。また本発明は、前記黒鉛化触媒の添加量が、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダの総量に対して1～50重量%である黒鉛粒子の製造方法に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子又は前記の製造方法により得られる黒鉛粒子を含有してなるリチウム二次電池用負極に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子と有機系接着剤との混合物を、集電体と一体化してなるリチウム二次電池用負極に関する。さらに本発明は、前記黒鉛粒子又は前記の製造方法により得られる黒鉛粒子を負極材として用いてなるリチウム二次電池に関する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の黒鉛粒子は、偏平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子であり、CuK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線（P<sub>1</sub>：回折角43.2度）と六方晶構造の回折線（P<sub>2</sub>：回折角44.3度）の強度比（P<sub>1</sub>／P<sub>2</sub>）が0～0.15である。また、比表面積は好ましくは3m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは2～3m<sup>2</sup>/gである。さらに、アスペクト比は、好ましくは5以下、より好ましくは1～3である。本発明において、扁平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。複数の扁平状の粒子において、配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろうことなく集合している状態をいう。個々の扁平状の粒子は、材質的には、黒鉛化可能な骨材または黒鉛であることが好ましい。

【0008】この黒鉛粒子において扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子がバインダ等を介して接着されている状態をいい、集合とは互いの

粒子がバインダー等で接着されてはいるが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。個々の扁平粒子の大きさとしては、平均粒径で0.1～30μmであることが好ましく、これらが集合又は結合した黒鉛粒子の平均粒径の1/10以下であることが好ましい。1つの黒鉛粒子において、扁平状の粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましい。なお、本発明において平均粒径は、レーザ

10 一回折粒度分布計により測定することができる。

【0009】この黒鉛粒子を負極に使用すると、集電体上に黒鉛結晶が配向し難く、負極黒鉛にリチウムを吸蔵・放出し易くなるため、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。本発明の黒鉛粒子は、CuK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折図に見られる菱面体構造の回折線（P<sub>1</sub>：）と六方晶構造の回折線（P<sub>2</sub>：回折角44.3度）の強度比

（P<sub>1</sub>／P<sub>2</sub>）が0～0.15である。ここで、回折角は2θ（θはブリッジ角）で表されるが、回折角43.2

20 度には菱面体構造の（101）面の回折線が現れ、回折角44.3度には六方晶構造の（101）面の回折線が現れる。前記のような構造を有しかつP<sub>1</sub>／P<sub>2</sub>がこの範囲にある黒鉛粒子であれば、リチウム二次電池の高い充放電容量が得られる。高い充放電容量の観点からは、P<sub>1</sub>／P<sub>2</sub>が0～0.13であることが好ましい。また、特に0に近づける必要はなく、0.05～0.13程度でも充分な効果が得られる。

【0010】また、本発明の黒鉛粒子において、黒鉛粒子の比表面積は3m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましく、2～3m<sup>2</sup>/gとすることがより好ましい。比表面積が3m<sup>2</sup>/gを超える場合、リチウムイオンを吸蔵して生成したリチウム・黒鉛層間化合物の安定性が悪くなり、電池短絡時及び加熱時に層間化合物が急速に分解し、その際の発熱の発熱で有機電解液が発火、爆発する危険性が高まる傾向にある。比表面積は2～3m<sup>2</sup>/gとすれば、導電性、急速充放電特性及びサイクル特性が向上し、安全性も良好となる。

【0011】さらに、本発明の黒鉛粒子は、アスペクト比を5以下とすることが好ましく、これにより、集電体上で偏平状粒子が配向し難くなり、リチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を一層向上することができる。なお、該黒鉛粒子のアスペクト比は、1～3とすることがより好ましく、1.8～3とすることがさらに好ましい。これにより、導電性、急速充放電特性及びサイクル特性がさらに向上し、安全性も良好となる。なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、A/Bで表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に100個の黒鉛粒子を選択し、A/Bを測定し、その平均値をとったものである。

【0012】上記特徴を有する本発明の黒鉛粒子は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を添加して混合し、焼成した後粉碎し、さらに非酸化性雰囲気中で400℃以上で加熱処理する製造方法により得ることできるが、加熱処理温度はそれ程高温にする必要はなく、500～1000℃とすることが使用する加熱設備の選択裕度が大きく、過度な加熱を必要とせずに良好な粒子を製造できるので好ましい。黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はない。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等の黒鉛粉末が好適に使用できる。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の平均粒径は、本発明で作製する黒鉛粒子の平均粒径より小さいことが好ましい。

【0013】黒鉛化可能なバインダとしては、例えば、タール、ピッチ、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、5～80重量%添加することが好ましく、10～80重量%添加することがより好ましく、15～80重量%添加することがさらに好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易いという傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、ニーダー等を用いて行われるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、50～300℃が好ましく、熱硬化性樹脂の場合には、20～100℃が好ましい。

【0014】さらに黒鉛化触媒としては、鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、ケイ素又は硼素の、炭化物又は酸化物が好ましい。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダの総量に対して、黒鉛化触媒は1～50重量%添加することが好ましい。1重量%未満であると黒鉛粒子の結晶の発達が悪くなり、充放電容量が低下する傾向にある。一方、50重量%を超えると、均一に混合することが困難となり、作業性が低下する傾向にある。

【0015】これらの材料の混合物は、焼成し、黒鉛化を行う。焼成は前記混合物が酸化し難い雰囲気で行うことが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス中、真空中等で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は2000℃以上であることが好ましく、2500℃以上であることが好ましく、2800～3200℃であることがさらに好ましい。黒鉛化温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪くなると共に、黒鉛化触媒が作製した黒鉛粒子に残存し易くなり、いずれの場合も充放電容量が低下する傾向がある。一方、黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。

【0016】次に、得られた黒鉛化物を粉碎する。黒鉛

化物の粉碎方法については特に制限を設けないが、ジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法を用いることができる。粉碎後の平均粒子径は1～100μmが好ましく、10～50μmがより好ましい。平均粒子径が大きすぎる場合、作製した電極表面に凸凹ができ易くなる。

【0017】本発明の製造方法においては、次いで、粉碎して得られた黒鉛粒子を非酸化性雰囲気中で400℃以上の温度で加熱処理する。このような処理を施すことにより、比表面積を低下させることができ、上記本発明の特性の黒鉛粒子が実現される。非酸化性雰囲気としては、窒素雰囲気中、アルゴンガス中、真空中等が挙げられる。加熱処理の温度が400℃未満の場合、黒鉛粒子の比表面積の低減効果が得られない。加熱時間に関しては特に制限はないが、400℃以上の処理温度に1分～10時間保持することにより、比表面積を下げる効果が達成できるので好ましい。加熱処理の温度は、500～1000℃とすることが使用する加熱設備の選択裕度が大きく、経済性に優れ、良好な粒子を製造できるので好ましい。以上の方法により、前記の比表面積とアスペクト比を有する黒鉛粒子を得ることができる。

【0018】前記黒鉛粒子又は前記の製造方法により得られる黒鉛粒子は、本発明のリチウム電池用負極の材料として使用することができる。例えば、有機系接着剤、さらに必要に応じて用いられる溶剤と混合し、得られるペーストを集電体と一体化してリチウム二次電池用負極とすることができる。得られるペーストは、シート状、ペレット状等の形状に成形することができる。有機系接着剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン導電性の大きな高分子化合物等が使用できる。前記イオン導電率の大きな高分子化合物としては、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリフオスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。有機系接着剤の中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0019】有機系接着剤の含有量は、黒鉛粒子と有機接着剤との混合物に対して3～20重量%とすることが好ましい。溶剤としては特に制限はなく、N-メチル2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、通常ペーストに対して、30～70重量%用いられることが好ましい。

【0020】上記ペーストを集電体と一体化し、リチウム二次電池用負極とするには、粘度を調整したペーストを、例えば集電体に塗布し乾燥する方法がある。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどが使用できる。また一体化は、例えばロール、プレス等の加圧成形法で行うことができる。

【0021】このようにして得られたリチウム二次電池用負極は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマニン二次電池等のリチウム二次電池に使用できる。リチウムイオン二次電池においては、通常、上記負極を、セパレータを介して正極を対向して配置し、電解液を注入する。またリチウムポリマニン二次電池においては、通常、正極と高分子固体電解質を組み合わせて製造される。本発明のリチウム二次電池は、従来の炭素材料を用いたリチウム二次電池と比較して、急速充放電特性、サイクル特性に優れ、不可逆容量が小さく、特に安全性に優れる。

【0022】本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限ではなく、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を単独又は混合して使用することができる。電解液としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 等のリチウム塩を、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤に溶解したいわゆる有機電解液、ポリフッ化ビニリデン等の高分子固体電解質に含まれた有機電解質を使用することができる。

【0023】セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、図1に円筒型リチウムイオン電池の一例の一部断面正面図を示す。図1において、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は正極タブ、5は負極タブ、6は正極蓋、7は電池缶及び8はガスケットである。

#### 【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

##### 実施例1

平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、タールビッヂ20重量部、平均粒径が $4.8\text{ }\mu\text{m}$ の炭化珪素7重量部及びコールタール10重量部を混合し、 $200^\circ\text{C}$ で1時間混合した。得られた混合物を粉碎し、ペレット状に加圧成形し、次いで窒素雰囲気中、 $3000^\circ\text{C}$ で焼成後、ハンマーミルを用いて粉碎し、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を作製した。この黒鉛粒子のBET法による比表面積は $3.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この黒鉛粒子を窒素雰囲気中、 $500^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理した後、再び比表面積を測定したところ、 $2.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線( $P_1$ :回折角43.2度)と六方晶構造の回折線( $P_2$ :回折角44.3度)の強度比( $P_1/P_2$ )は0.12であった。また、得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比を測定した結果、2.0であった。さらに、得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真によれば、この黒鉛粒子は、偏平状の粒子が複数、配向面が非平行となるように集合又は結合

した構造をしていた。

【0025】次いで、得られた黒鉛粒子90重量%に、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストを厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の圧延銅箔に塗布し、さらに乾燥し、面圧 $490\text{ MPa}$ (0.5トン/ $\text{cm}^2$ )の圧力で圧縮成形し、試料電極とした。黒鉛粒子層の厚さは $90\text{ }\mu\text{m}$ 、密度は $1.6\text{ g/cm}^3$ とした。作製した試料電極を3端子法による定電流充

放電を行い、リチウム二次電池用負極としての評価を行った。図2は実験に用いたリチウム二次電池の概略図である。図2に示すようにガラスセル9に、電解液10として $\text{LiPF}_4$ をエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)(ECとDMCは体積比で1:1)の混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極(負極)11、セパレータ12及び対極(正極)13を積層して配置し、さらに参照電極14を上部から吊るしてリチウム二次電池を作製して行った。対極13及び参照電極14には金属リチウムを使用し、セパレータ12にはポリエチレン微孔膜を使用した。

0.5mA/ $\text{cm}^2$ の定電流で、5mV(V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )まで充電し、1V(V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )まで放電する試験を繰り返した。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当たりの充電容量、放電容量及び不可逆容量を示す。

#### 【0026】実施例2

実施例1と同様にして平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.6\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粒子を作製した。この黒鉛粒子を窒素雰囲気中、 $700^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理した後、再び比表面積を測定したところ、 $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比表面積の低下が認められた。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線( $P_1$ :回折角43.2度)と六方晶構造の回折線( $P_2$ :回折角44.3度)の強度比( $P_1/P_2$ )は0.13であった。また、得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比を測定した結果、2.0であった。以下、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当たりの充電容量、放電容量及び不可逆容量を示す。

#### 【0027】実施例3

実施例1と同様にして平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.6\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粒子を作製した。この黒鉛粒子を窒素雰囲気中、 $1000^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理した後、再び比表面積を測定したところ、 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ であり、比表面積の低下が認められた。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線( $P_1$ :回折角43.2度)と六方晶構造の回折線( $P_2$ :回折角44.3度)の強度比( $P_1/P_2$ )は0.09であった。また、得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、ア

スペクト比を測定した結果、2.0であった。以下、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当たりの充電容量、放電容量及び不可逆容量を示す。

#### 【0028】実施例4

実施例1と同様にして平均粒子径20μm、比表面積3.6m<sup>2</sup>/gの黒鉛粒子を作製した。この黒鉛粒子を窒素雰囲気中、350℃で1時間加熱処理した後、再び比表面積を測定したところ、3.5m<sup>2</sup>/gであり、比表面積の低減は認められなかった。また、CuK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線( $P_1$ :回折角43.2度)と六方晶構造の回折線( $P_2$ :回折角44.3度)の強度比( $P_1/P_2$ )は0.13であった。また、得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、スペクト比を測定した結果、2.0であった。以下、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当たりの充電容量、放電容量及び不可逆容量を示す。

表 1

試料	加熱温度 (℃)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	1サイクル目充放電試験結果 (mAh/g)		
			充電容量	放電容量	不可逆容量
実施例1	500	2.6	396	358	38
実施例2	700	2.5	397	357	40
実施例3	1000	2.4	396	359	37
実施例4	350	3.5	412	358	54
比較例1	-	4.5	425	350	75

#### 【0031】

【発明の効果】請求項1、2、3及び4記載の黒鉛粒子は、リチウム二次電池用負極材として用いた際に、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れるものである。請求項5、6及び7記載の黒鉛粒子の製造方法によれば、低比表面積であり、リチウム二次電池用負極材として用いた際に、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等の他、特に安全性に優れる黒鉛粒子を、容易にかつ安定して作製可能である。請求項8及び9記載のリチウム二次電池用負極は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れるものである。請求項10記載のリチウム二次電池は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量等に優れると共に、特に安全性に優れる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図であ

#### 【0029】比較例1

平均粒径が5μmのコークス粉末50重量部、タールピッチ20重量部、平均粒子径が48μmの炭化珪素7重量部及びコールタール10重量部を混合し、200℃で1時間混合した。得られた混合物を粉碎し、ペレット状に加圧成形し、次いで窒素雰囲気中、3000℃で焼成後、遊星ポールミルを用いて粉碎し、平均粒径が20μmの黒鉛粒子を作製した。この黒鉛粒子のBET法による比表面積は4.5m<sup>2</sup>/gであった。また、CuK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折図における、菱面体構造の回折線( $P_1$ :回折角43.2度)と六方晶構造の回折線( $P_2$ :回折角44.3度)の強度比( $P_1/P_2$ )は0.20であった。また、得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、スペクト比を測定した結果、2.0であった。得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真によれば、この黒鉛粒子は、偏平状の粒子が複数、配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

#### 【0030】

#### 【表1】

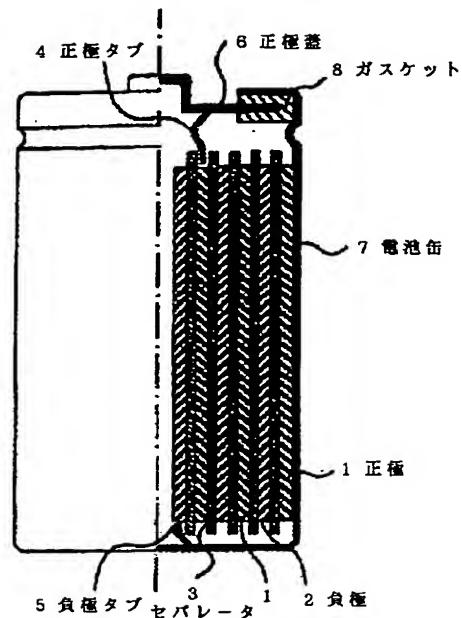
る。

【図2】実施例及び比較例で充放電特性の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

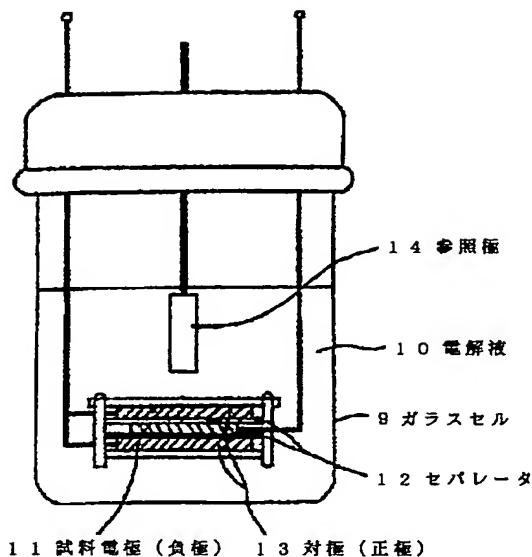
#### 【符号の説明】

1	正極
2	負極
3	セパレータ
4	正極タブ
5	負極タブ
40	6 正極蓋
7	電池缶
8	ガスケット
9	ガラスセル
10	電解液
11	試料電極(負極)
12	セパレータ
13	対極(正極)
14	参照極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/40

Z

(72) 発明者 藤田 淳

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 山田 和夫

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立  
化成工業株式会社山崎工場内